



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/06017 (43) Date de publication internationale: 11 février 1999 (11.02.99)
-----------------------------------------------------------------------------------	-----------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01699

(22) Date de dépôt international: 30 juillet 1998 (30.07.98)

(30) Données relatives à la priorité:

97/09812	31 juillet 1997 (31.07.97)	FR
98/04483	9 avril 1998 (09.04.98)	FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRANLARD, Paul [FR/FR]; 27, rue Soeur Bouvier, F-69005 Lyon (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). WILLEMIN, Claudie [FR/FR]; 26, rue de Lisbonne, F-75008 Paris (FR). OLIER, Philippe [FR/FR]; 177, Grande rue de la Guillotière, F-69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PERFUME COMPOSITION USING ORGANOPOLYSILOXANES

(54) Titre: COMPOSITION PARFUMANTE UTILISANT DES ORGANOPOLYSILOXANES



(57) Abstract

The invention concerns a perfume composition comprising a perfume base and a lipophilic solubilising agent based on at least an organopolysiloxanes of formula (I): (R¹)(R²)(R³)Si—O—[Si(R⁴)(Z)—O]_n—[Si(R⁵)(R⁶)—O]_m—Si(R⁷)(R⁸)(R⁹) or (I') in which: the symbols R¹ and R⁹ are identical or different and represent the symbol Z or a (C₁—C₈) alkyl radical; the symbols R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ are identical or different and represent a (C₁—C₈) alkyl radical; the symbol Z represents a polar or polarisable organic radical; in formula (I) n ranges between (0) and (5) and n between (0) and (5), at least one of the radicals R¹ and R⁹ representing the symbol Z when n is equal to (0); in formula (I') n ranges between (1) and (5), and m between (1) and (5), with n+m equal to at least (3); said organopolysiloxanes having according to Hansen solubility parameter the following characteristics: δ_D London interactions ranging from (8) to (21) (J/cm³)^{1/2}, δ_P of Keesom interactions greater than (0) and capable of reaching 25 (J/cm³)^{1/2}; δ_H of hydrogen binding ranging between (0) to (23) (J/cm³)^{1/2}. Said organopolysiloxanes with polar or polarisable function of formula (I) are used as solubilising agents and emollients in perfume compositions.

(57) Abrégé

Composition parfumante comprenant une base parfumante et un agent solubilisant lipophile à base d'au moins un organopolysiloxane de formule (I) (R¹)(R²)(R³)Si—O—[Si(R⁴)(Z)—O]_n—[Si(R⁵)(R⁶)—O]_m—Si(R⁷)(R⁸)(R⁹) ou (I') où les symboles R¹ et R⁹ sont semblables ou différents et représentent le symbole Z ou un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, les symboles R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ sont semblables ou différents et représentent un radical alkyle contenant de 1 à 8; le symbole Z représente un radical organique polaire ou polarisable; dans la formule (I) n va de 0 à 5 et n de 0 à 5, au moins un des radicaux R¹ et R⁹ représentant le symbole Z lorsque n est égal à 0; dans la formule (I') n va de 1 à 5, et m de 1 à 5, avec n+m au moins égal à 3, ledit organopolysiloxane présentant dans l'espace de solubilité de Hansen les paramètres suivants δ_D d'interactions London allant de 8 à 21 (J/cm³)^{1/2}, δ_P d'interactions Keesom supérieures à 0 et pouvant aller jusqu'à 25 (J/cm³)^{1/2}, δ_H de liaison hydrogène allant de 0 à 23 (J/cm³)^{1/2}. Utilisation des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) comme agents solubilisants et émoullissants dans les compositions parfumantes.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITION PARFUMANTE UTILISANT DES ORGANOPOLYSILOXANES

5 La présente invention a pour objet une composition parfumante comprenant une base parfumante et un agent solubilisant lipophile à base d'au moins un organopolysiloxane à fonction polaire ou polarisable ; elle a également pour objet l'utilisation des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable comme agents solubilisants des bases parfumantes et émoullients dans les compositions parfumantes.

10 Un premier objet de l'invention consiste en une composition parfumante comprenant une base parfumante et un agent solubilisant lipophile de ladite base parfumante, ledit agent solubilisant étant à base d'au moins un organopolysiloxane linéaire à fonction polaire ou polarisable de formule (I)

15 $(R^1)(R^2)(R^3)Si - O - [Si(R^4)(Z) - O]_n - [Si(R^5)(R^6) - O]_m - Si(R^7)(R^8)(R^9)$ (I)

ou cyclique de formule (I')

20
$$\text{---} [Si(R^4)(Z) - O]_n - [Si(R^5)(R^6) - O]_m \text{---}$$
 (I')

* formule (I) dans laquelle

25 . les symboles R^1 et R^9 sont semblables ou différents et représentent le symbole Z ou un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone

. les symboles R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 sont semblables ou différents et représentent un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone

. le symbole Z représente un radical organique polaire ou polarisable

30 . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 5, de préférence égal à 0 ou 1, au moins un des radicaux R^1 et R^9 représentant le symbole Z lorsque n est égal à 0

. m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 5, de préférence égal 0

* formule (I') dans laquelle

. les symboles R^4 , R^5 , R^6 et Z ont la même définition que celle donnée ci-dessus

35 . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 1 à 5, de préférence égal à 1

. m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 1 à 5, avec $n+m$ au moins égal à 3,

ledit organopolysiloxane présentant dans l'espace de solubilité de Hansen les paramètres suivants

- . δ_D d'interactions London allant de 8 à 21 (J/cm³)^{1/2}
- . δ_P d'interactions Keesom supérieur à 0 et pouvant aller jusqu'à 25 (J/cm³)^{1/2}
- . δ_H de liaison hydrogène allant de 0 à 23 (J/cm³)^{1/2}.

L'espace tridimensionnel de solubilité, dans lequel prennent place les solvants et toutes les molécules organiques, est défini par CM Hansen dans "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967) ; δ_D , δ_P et δ_H représentent les paramètres de solubilité partiels reliés respectivement aux forces de dispersion de London, de polarité de Keesom et de liaison hydrogène, sachant que ces paramètres partiels sont les composants du paramètre de solubilité global δ , dit de Hildebrand, relié à la cohésion volumique de la molécule.

Comme exemple de radicaux organiques Z polaires, on peut mentionner

- les groupements esters de formules $-R'OOC-R''$ et $-R'-COOR'''$ directement liés au silicium, formules où
 - . R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone
 - . R'' représente un groupe alkyle en C_1-C_8 , de préférence en C_1-C_3
 - . R''' représente un groupe alkyle en C_1-C_5 , de préférence en C_1-C_3
- les groupements hydroxyles ou alcools de formule $-R'-O-(RO)_xH$ directement liés au silicium, formule où
 - . R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone
 - . R représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, semblable ou différent, contenant de 2 à 3 atomes de carbone
 - . x peut aller de 0 à 20
- les groupements amido primaires ou secondaires $-R'-CO-NH(R)$, directement liés au silicium, où R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone
- les groupements carboxy $-R'-COOH$, directement liés au silicium, où R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone
- les radicaux halogénoaliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, en C_6-C_{20} , notamment chloro ou fluoroaliphatiques
- les radicaux halogénocycloaliphatiques, saturés ou insaturés, en C_5-C_6 , notamment chloro ou fluorocycloaliphatiques, liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone
- les radicaux ayles, de préférence en C_6 , substitués par au moins un atome d'halogène (notamment chlore ou fluor), liés directement au silicium par l'intermédiaire

d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone.

On peut citer plus particulièrement les radicaux 3-propylol, 3-propyl oxyéthanol, 3-propyl malonate de diéthyle, éthylpyrrolidone, radicaux susceptibles d'être obtenus par
5 ouverture de la double liaison vinylique respectivement de l'alcool allylique, l'allyloxyéthanol, l'allyl malonate de diéthyle, la vinylpyrrolidone, ainsi que le 3-propylacétate.

Comme exemple de radicaux organiques Z polarisables, on peut mentionner

- les radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₆-C₂₀ présentant au moins une
10 insaturation éthylénique interne, de préférence deux doubles liaisons conjuguées
- les radicaux cycloaliphatiques en C₅-C₆ éthyléniquement insaturés, éventuellement substitués par au moins un groupe alkyle en C₁-C₈, liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

15 - le radical phényl

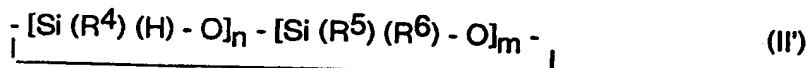
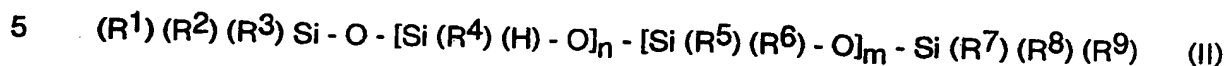
- les radicaux ayles, de préférence en C₆, éventuellement substitués par au moins un groupe alkyle en C₁-C₈ ou aryle en C₆, liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

20 On peut citer plus particulièrement le radical phényl et les radicaux obtenus par ouverture de la double liaison vinylique du styrène, de l' α méthylstyrène, du dimère de l' α méthylstyrène, du dihydromyrcène, du limonène, ..., ou de la triple liaison terminale du phénylacétylène ...

D'une manière préférentielle, ledit radical Z est un radical phényl, phénylalkyl dont
25 le reste alkyl contient de 2 à 10 atomes de carbone ou phénylalkényl dont le reste alkényl contient de 2 à 10 atomes de carbone, notamment phényl(méthyl)méthyle, phényléthényle et tout particulièrement phényléthyle. Tout préférentiellement la composition parfumante comprend un mélange d'organopolysiloxanes contenant en majorité un organopolysiloxane à radical phényléthyle, en quantité moindre un
30 organopolysiloxane à radical phényl(méthyl)méthyle et en faible quantité un organopolysiloxane à radical phényléthényle.

D'une manière préférentielle, ledit organopolysiloxane est un organodisiloxane MM de formule (I) dans laquelle n et m sont égaux à 0 et R¹ et R⁹ représentent le radical phényle, notamment le diphénytétraméthylidisiloxane, ou un organotrisiloxane linéaire
35 MDM de formule (I) dans laquelle n est égal à 1 et m est égal à 0, les symboles R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸ et R⁹ étant de préférence des radicaux méthyles.

Lesdits organopolysiloxanes de formule (I) ou (I') dont la fonction polaire ou polarisable (Z) est autre que phényl, peuvent être obtenus de manière connue par hydrosilylation entre au moins un hydrogène polyorganosiloxane de formule (II) ou (II')



10

formules dans lesquelles les symboles $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, n$ et m ont la même définition que celle donnée ci-dessus,

et le composé à insaturation vinylique ou acétylénique terminale dont dérive le radical Z, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation comme le platine notamment.

15 Cette opération peut être réalisée avec un léger excès de l'un ou l'autre des réactifs, généralement jusqu'à 10% molaire par rapport à la stoechiométrie, à une température de l'ordre de 50°C à 100°C, de préférence de l'ordre de 50°C à 80°C, en présence de 5 à 50 parties en masse de platine (catalyseur de KARSTEDT par exemple) par million de parties en masse de monomères mis en oeuvre.

20 Les hydrogénopolyorganosiloxanes préférentiellement mis en oeuvre sont les hydrogèneheptaorganotrisiloxanes MD'M, particulièrement l'hydrogèneheptaméthyltrisiloxane.

Parmi les composés à insaturation vinylique ou acétylénique terminale préférentiels pouvant être mis en oeuvre, on peut citer l'alcool allylique, l'allyloxyéthanol, 25 l'allylmalonate de diéthyle, le styrène, l' α méthylstyrène, le dimère de l' α méthylstyrène, le dihydromyrcène, le limonène, la vinyl pyrrolidone, le phénylacétylène. D'une manière toute préférentielle ledit composé est du styrène.

Un mode particulier de réalisation du premier objet de l'invention consiste en une composition parfumante comprenant une base parfumante et un agent solubilisant 30 lipophile de ladite base parfumante, ledit agent solubilisant étant à base de phényléthylheptaméthyltrisiloxane, notamment à base d'un mélange d'heptaméthyltrisiloxanes à fonctions polarisables constitué

* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de phényléthylheptaméthyltrisiloxane de formule

35 $Me_3Si-O-Si(Me)(Z^1)-O-SiMe_3$, où Z^1 représente la fonction $-CH_2-CH_2-Ph$

* pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$Me_3Si-O-Si(Me)(Z^2)-O-SiMe_3$, où Z^2 représente la fonction $-CH(CH_3)-Ph$

* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^3)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^3 représente la fonction $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ formules où Me représente un radical méthyle et Ph un radical phényle.

- 5 Ledit mélange peut être obtenu par réaction d'hydrosilylation à une température de 50 à 150°C, de préférence de 50 à 100°C, tout particulièrement de 60 à 90°C, d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane (réactif SiH) et de styrène (réactif Vi), en présence de d'hexaméthylidisiloxane comme solvant. Cette opération d'hydrosilylation est réalisée par introduction simultanée des deux réactifs (Vi) et (SiH) dans le milieu réactionnel
- 10 comprenant le solvant et un catalyseur d'hydrosilylation, cette introduction étant réalisée de manière telle que les quantités respectives des deux réactifs (Vi) et (SiH) correspondent à un rapport molaire réactif (Vi) / réactif (SiH) de plus de 0,5 à 1,5, de préférence de plus de 1 à 1,2, et qu'à tout moment de la réaction d'hydrosilylation, la quantité de réactif (SiH) présente, exprimée en masse de fonctions SiH (29g pour 1
- 15 fonction), correspond à moins de 2%, de préférence moins de 1% de la masse réactionnelle, en excluant la masse de solvant.

Dans la définition de la mole d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane, réactif (SiH), est considérée comme entité élémentaire la fonction $-\text{SiH}$. Dans la définition de la mole de styrène, réactif (Vi), est considérée comme entité élémentaire la molécule-gramme de styrène.

20

Du catalyseur d'hydrosilylation de KARSTEDT est mis en oeuvre par exemple à raison de 1 à 300 parties, de préférence de 5 à 100 parties en masse de platine par million de parties en masse de réactifs (SiH) et (Vi) mis en oeuvre.

L'opération d'hydrosilylation est de préférence réalisée sous pression atmosphérique.

25 L'introduction des réactifs (SiH) et (Vi) est de préférence réalisée par coulée simultanée des deux réactifs en continu sur la masse réactionnelle comprenant le solvant et le catalyseur. La durée des coulées est ajustée de façon à consommer le réactif (Vi) par hydrosilylation au fur et à mesure de son introduction.

Le solvant et les réactifs non réagis sont ensuite éliminés. Leur élimination peut être

30 réalisée par distillation sous vide ou pression réduite, (par exemple de l'ordre de 1,013 Pa à 101 300 Pa).

Cette opération de distillation est suivie d'une opération d'hydrogénation. Celle-ci peut être réalisée à une température de l'ordre de 25 à 200°C, de préférence de l'ordre de 50 à 150°C, à une pression d'hydrogène de l'ordre de 0 à 50 bar, de préférence de l'ordre

35 de 5 à 25 bar, en présence d'uncatalyseur d'hydrogénation comme le platine et le palladium, en quantité de 0,01 à 5%, de préférence de 0,01 à 1% en poids de métal par rapport à la masse à hydrogéner.

Le milieu est ensuite éventuellement soumis à une opération d'élimination des produits autres que les heptaméthyltrisiloxanes à fonctions polarisables. Cette opération d'élimination peut être réalisée par distillation sous vide ou pression réduite, par exemple de l'ordre de 1,013 Pa à 101 300 Pa.

5 La composition parfumante faisant l'objet de l'invention peut comprendre de l'ordre de

- 3 à 20% de son poids d'une base parfumante et

- 75 à 97% de son poids d'un agent solubilisant lipophile à base d'au moins un des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I').

10 La base parfumante présente peut être tout composé utilisé dans l'industrie de la parfumerie et responsable des diverses notes parfumées. On distingue : parmi les notes fraîches hespéridées, les eaux de cologne et eaux fraîches ; parmi les notes florales, les types simple, fleurie, fleurie verte et fleurie aldéhydée ; parmi les notes fougères, la fougère ambrée ou aromatique ; parmi les notes orientales, les types épice orientale et fleurie ambrée ; parmi les notes chyprées, les types chyprée fruitée, chyprée fleurie aldéhydée, chyprée verte, chyprée cuiré.

15 A titre d'exemple de composés chimiques pouvant entrer dans la composition de ladite base parfumante, on peut citer à titre non limitatif l'acétophénone, la méthylacétophénone, les aldéhydes cinamique, amylcinnamique, lanisique, cuminique, cyclamen, hydratropic, le p-crésyl méthyl ether, la benzophénone, le citral, le citronellyl oxyacétaldéhyde, l'allyl hexanoate, l'amyl hexanoate, l'isobutyrate de cinnamyl, l'acétate ou phénylacétate de géranyle, les acétates de linalyle, menthyle, phényléthyle, vétivéryle, de jasmyle, le formate de phényléthyle, l'éthylméthylphényl glycidate, l'eugénol, l'isoeugénol, le géraniol, le citronellal, l'hydroxycitronellal, l'ionone, la méthylionone, le phénylacétaldéhyde diméthylacétal, le menthol, les muscs, le phényléthyl alcool, les dérivés du pinène et du camphène, la carvone, le cinnamyl alcool, la coumarine, le diméthylbenzylcarbonyl acétate, l'héliotropine, l'isocyclocitral, le méthylnonyl acétaldéhyde, l'undécalactone, la vanilline ... pris seuls ou en mélanges entre eux.

20 25 30 La composition parfumante faisant l'objet de l'invention est une solution.

L'agent solubilisant présent peut être constitué d'au moins un des organopolysiloxanes, notamment organodisiloxanes et organotrisiloxanes, à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I').

35 Selon une variante de réalisation, ledit agent solubilisant est constitué d'au moins un des organopolysiloxanes, notamment organodisiloxanes et organotrisiloxanes, à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I'), associé à au moins un autre solvant volatil ou non volatil des bases parfumantes, comme les silicones volatils (par exemple hexaméthylidisiloxane, décaméthylcyclopentasiloxane, polydiméthylsiloxanes linéaires

volatils, alkylpolyméthylsiloxanes volatils linéaires ou cycliques dont le radical alkyl contient de 2 à 13 atomes de carbone décrits dans US-A-5,160,494), l'éthanol, le propylène glycol, les esters (dioctanoate ou diisononanoate de diéthylène glycol par exemple).

- 5 Ledit ou lesdits solvants autres peuvent être présents selon un rapport pondéral organopolysiloxane(s) à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') / solvant(s) autre(s) de l'ordre de 5/95 à 95/5, de préférence de l'ordre de 10/90 à 90/10, tout particulièrement de l'ordre de 25/75 à 90/10.

D'une manière toute préférentielle, ledit agent solubilisant est constitué :

- 10 . par du phényléthyl heptaméthyltrisiloxane (PEHMTS) ou
 . par un mélange (M) constitué

* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de phényléthyl heptaméthyltrisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^1)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^1 représente la fonction $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$

- 15 * pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^2)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^2 représente la fonction $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$

* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

- 20 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^3)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^3 représente la fonction $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$
 formules où Me représente un radical méthyl et Ph un radical phényl,

ledit phényléthyl heptaméthyltrisiloxane ou ledit mélange (M) pouvant être seul ou associé à un solvant silicone volatil, hexaméthylidisiloxane notamment, et/ou de l'éthanol, selon un rapport pondéral (PEHMTS) / hexaméthylidisiloxane et/ou éthanol, ou
 25 mélange (M) / hexaméthylidisiloxane et/ou éthanol, de l'ordre de 5/95 à 95/5, de préférence de l'ordre de 10/90 à 90/10, tout particulièrement de l'ordre de 25/75 à 90/10.

Cette association permet de préparer des compositions parfumantes à partir de bases parfumantes de polarités très diverses, notamment aussi diverses que celles de la coumarine, de la vanilline, de l'acétophénone et du lavandin, bases parfumantes
 30 présentant dans l'espace de solubilité de Hansen les paramètres suivants :

	lavandin	acétophénone	vanilline	coumarine
. δ_D (J/cm ³) ^{1/2}	17,1	19,6	16,6	19,25
. δ_P (J/cm ³) ^{1/2}	7,6	8,6	12,1	12,2
. δ_H (J/cm ³) ^{1/2}	7,6	3,7	12	6,8

Les organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') confèrent en outre à la composition parfumante faisant l'objet de l'invention, des propriétés sensorielles (notamment toucher sec sans résidu).

5 La composition parfumante faisant l'objet de l'invention, peut comprendre en outre jusqu'à 5% de son poids d'autres constituants, comme des agents conservateurs, des agents de stabilisation à la lumière, à l'oxygène, des colorants, des agents rafraîchissants tels que le mentyl lactate et le menthone glycerin acétal, des agents hydratants, des conservateurs ...

10 La composition parfumante faisant l'objet de l'invention se présente sous forme d'une solution ; elle peut être utilisée comme parfum sans alcool ou à faible quantité d'alcool (telle quelle ou sur un support textile ou autre) ou comme additif pour parfumer les formulations cosmétiques (crèmes de soins, déodorants, antiperspirants, produits de rasage ...).

15 Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans les compositions parfumantes comprenant une base parfumante, des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') comme agents solubilisants de ladite base parfumante.

La présente invention vise en outre l'utilisation, dans les compositions parfumantes comprenant une base parfumante, des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') comme agents émollients (apportant des propriétés sensorielles).

20 Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé de préparation d'une composition parfumante liquide contenant une base parfumante, par mise en solution de ladite base parfumante à l'aide d'au moins un des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I').

25 La présente invention vise en outre un procédé pour apporter des propriétés sensorielles à une composition parfumante liquide contenant une base parfumante, par mise en solution de ladite base parfumante à l'aide d'au moins un des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I').

30 Les organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') préférentiels, les quantités desdits organopolysiloxanes utilisées, ainsi que celles de base parfumante et des autres solvants ou additifs éventuellement présents, ont déjà été mentionnés ci-dessus.

35

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif.

Exemple 1**Hydrosilylation du styrène par l'heptaméthyltrisiloxane**

Dans un réacteur de 10 litres, on introduit à l'aide d'une pompe 1803 g (11,12 moles) d'hexaméthylidisiloxane (HMDS) et 4,15 g d'une solution de platine de Karstedt titrant 11,5 % de platine (0). La masse réactionnelle est portée à 90°C et on coule en 5 heures de façon simultanée 4150 g (19,3 moles) d'heptaméthyltrisiloxane (MD'M) et 2207 g (21,22 moles) de styrène.

Le suivi des espèces majoritaires par chromatographie en phase gazeuse montre que la réaction est pratiquement quantitative (en % poids).

durée	HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
1 h	54,9	0,6	1,5	30,4	0,8	5,6
2h	36,9	2,0	1,6	42,9	1,7	7,8
3h	30,3	2,3	2,1	47,7	2,5	8,3
4h	24,2	2,1	2,8	53,2	3,2	9,3
5h	21,7	3,2	2,5	53,2	3,3	9,3

La teneur en styrène libre dans la masse réactionnelle, en fin de réaction, représente 88% de l'excès de styrène engagé, ce qui est la preuve d'une polymérisation très faible. Le complément à 100% est constitué par le produit de réaction des sous-produits du MD'M (MD'DM et MM' notamment) et du styrène.

Dans ce tableau,

* X-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{X})-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où X représente la fonction $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$

* Y-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Y})-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Y représente la fonction $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$

* Z-HMTS a la signification suivante

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z})-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z représente la fonction $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$ avec Me représentant méthyle et Ph phényle.

Distillation

La masse réactionnelle est alors concentrée (évaporation des volatils à 110°C sous 20 mbars pendant 7 heures). On recueille 5827 g d'un produit coloré de composition suivante (valeurs en % poids) :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0,13	0,13	0,12	77,8	4,9	14,6

Hydrogénation

Dans un réacteur autoclave de 1 litre, on charge 700g de ce produit coloré.

- On introduit 14g (soit 2 % poids) d'un catalyseur platine sur noir titrant 2 % de Pt. La masse réactionnelle est portée à 100°C sous une pression de 20 bar d'hydrogène. Au bout de trois heures de réaction sous agitation, la masse réactionnelle est refroidie et ramenée sous pression atmosphérique. On obtient après filtration 692 g d'un produit incolore de composition suivante :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0,13	0	0,1	80,75	1,10	14,3

- Après distillation sur une colonne garnie d'anneaux Rashig, (hauteur = 40 cm), on recueille 563,3 g (rendement = 81,4 %) d'un mélange (M) de composition suivante :

HMDS	styrène	MD'M	X-HMTS	Y-HMTS	Z-HMTS
0	0	0	81,5	1,04	16,6

Exemple 2

- La base parfumante mise en oeuvre est le Lavandin, huile essentielle de la Société Firmenich, présentant les paramètres de solubilité suivants

. δ_D de 17,1 (J/cm³)^{1/2}

. δ_P de 7,6 (J/cm³)^{1/2}

. δ_H de 7,6 (J/cm³)^{1/2}

- L'agent solubilisant lipophile à base d'au moins un organotrisiloxane à fonction polaire mis en oeuvre est le mélange (M) préparé à l'exemple 1

Composition parfumante

. Lavandin

7% en poids

. mélange (M)

93%

- Cette composition (solution) limpide ("clear") est obtenue par simple mélange de ses deux constituants à température ambiante.

Exemple 3

- Composition parfumante

. Lavandin

15% en poids

. mélange (M) de l'exemple 1

50%

. hexaméthylidisiloxane

35%

- Cette composition (solution) limpide ("clear") est obtenue par simple mélange de ses trois constituants à température ambiante.

Exemple 4

5 Des compositions parfumantes ont été préparées par simple mélange à température ambiante de lavandin selon les quantités données dans le tableau suivant et du complément à 100% en poids en un des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable suivants :

- dérivé de limonène et d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane (A)
- dérivé de dimère de l' α méthylstyrène et d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane (B)
- 10 - dérivé de l'allylmalonate de diéthyle et d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane (C)
- diphényl tétraméthyl disiloxane $\text{Ph Si (Me)}_2 - \text{O} - \text{Si (Me)}_2 \text{ Ph}$ (D)
- mélange (M)

et comparées à une composition parfumante comprenant un organopolysiloxane non polaire et non polarisable dérivé de l'octène et d'hydrogéoheptaméthyltrisiloxane (O).

15

lavandin %	7,4	7	7	11	10	7
organopolysiloxane	(A)	(B)	(C)	(D)	(M)	(O)
aspect de la solution	L*	L*	L*	L*	L*	T**

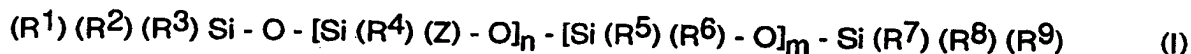
* L = limpide ("clear")

** T = trouble ("turbid")

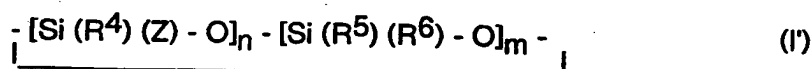
20 On constate que, contrairement aux autres organopolysiloxanes, l'organopolysiloxane (O) ne permet pas d'obtenir une composition parfumante limpide avec du lavandin.

REVENDEICATIONS

- 1) Composition parfumante comprenant une base parfumante et un agent solubilisant lipophile de ladite base parfumante, ledit agent solubilisant étant à base d'au moins un organopolysiloxane linéaire à fonction polaire ou polarisable de formule (I)



ou cyclique de formule (I')



* formule (I) dans laquelle

- . les symboles R^1 et R^9 sont semblables ou différents et représentent le symbole Z ou un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone
- . les symboles R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 sont semblables ou différents et représentent un radical alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, tout particulièrement 1 atome de carbone
- . le symbole Z représente un radical organique polaire ou polarisable
- . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 5, de préférence égal à 0 ou 1, au moins un des radicaux R^1 et R^9 représentant le symbole Z lorsque n est égal à 0
- . m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 0 à 5, de préférence égal 0

* formule (I') dans laquelle

- . les symboles R^4 , R^5 , R^6 et Z ont la même définition que celle donnée ci-dessus
 - . n est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 1 à 5, de préférence égal à 1
 - . m est un nombre entier ou décimal pouvant aller de 1 à 5, avec $n+m$ au moins égal à 3,
- ledit organopolysiloxane présentant dans l'espace de solubilité de Hansen les paramètres suivants
- . δ_D d'interactions London allant de 8 à 21 (J/cm³)^{1/2}
 - . δ_P d'interactions Keesom supérieur à 0 et pouvant aller jusqu'à 25 (J/cm³)^{1/2}
 - . δ_H de liaison hydrogène allant de 0 à 23 (J/cm³)^{1/2}.

2) Composition selon la revendication 1) caractérisée en ce que le radical organique Z polaire est choisi parmi

- les groupements esters de formules $-R'OOC-R''$ et $-R'-COOR'''$ directement liés au silicium, formules où

. R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

. R'' représente un groupe alkyle en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₃

. R''' représente un groupe alkyle en C₁-C₅, de préférence en C₁-C₃

5 - les groupements hydroxyles ou alcools de formule -R'-O-(RO)_xH directement liés au silicium, formule où

. R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

10 . R représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, semblable ou différent, contenant de 2 à 3 atomes de carbone

. x peut aller de 0 à 20

- les groupements amido primaires ou secondaires -R'-CO-NH(R), directement liés au silicium, où R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

15 - les groupements carboxy -R'-COOH, directement liés au silicium, où R' représente un groupe polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

- les radicaux halogénoaliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, en C₆-C₂₀, notamment chloro ou fluoroaliphatiques

20 - les radicaux halogénocycloaliphatiques, saturés ou insaturés, en C₅-C₆, notamment chloro ou fluorocycloaliphatiques, liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

25 - les radicaux ayles, de préférence en C₆, substitués par au moins un atome d'halogène (notamment chlore ou fluor), liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone.

30 3) Composition selon la revendication 1) ou 2) caractérisée en ce que le radical organique Z polaire est un radical 3-propylol, 3-propyl oxyéthanol, 3-propyl malonate de diéthyle, éthylpyrrolidone, 3-propylacétate.

4) Composition selon la revendication 1) caractérisée en ce que le radical organique Z polarisable est choisi parmi

35 - les radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₆-C₂₀ présentant au moins une insaturation éthylénique interne, de préférence deux doubles liaisons conjuguées

- les radicaux cycloaliphatiques en C₅-C₆ éthyléniquement insaturés, éventuellement substitués par au moins un groupe alkyle en C₁-C₈, liés directement au silicium par

l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone

- le radical phényl

- les radicaux ayles, de préférence en C₆, éventuellement substitués par au moins un

- 5 groupe alkyle en C₁-C₈ ou aryle en C₆, liés directement au silicium par l'intermédiaire d'un groupement polyvalent aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 10 atomes de carbone.

- 10 5) Composition selon la revendication 4) caractérisée en ce que le radical organique Z polarisable est le radical phényle et les radicaux obtenus par ouverture de la double liaison vinylique du styrène, de l' α méthylstyrène, du dimère de l' α méthylstyrène, du dihydromyrcène, du limonène, ou de la triple liaison terminale du phénylacétylène.

- 15 6) Composition selon la revendication 4) ou 5), caractérisée en ce que ledit radical Z est un radical phénylalkyl dont le reste alkyl contient de 2 à 10 atomes de carbone ou phénylalkényl dont le reste alkényl contient de 2 à 10 atomes de carbone, notamment phényl(méthyl)méthyle, phényléthényle et tout particulièrement phényléthyle.

- 20 7) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 6) caractérisée en ce que ledit organopolysiloxane est un organodisiloxane MM de formule (I) dans laquelle n et m sont égaux à 0 et R¹ et R⁹ représentent un radical phényl, notamment le diphénytétraméthylidisiloxane, ou un organotrisiloxane MDM de formule (I) dans laquelle n est égal à 1 et m est égal à 0, les symboles R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸ et R⁹ étant de
25 préférence des radicaux méthyles.

- 30 8) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) et 4) à 7) caractérisée en ce que ledit agent solubilisant est à base de phényléthylheptaméthyltrisiloxane.

- 9) Composition selon la revendication 8) caractérisée en ce que ledit agent solubilisant est à base d'un mélange d'heptaméthyltrisiloxanes à fonctions polarisables constitué

- 35 * pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique phényléthylheptaméthyltrisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^1)-\text{O}-\text{Si Me}_3$, où Z¹ représente la fonction $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$

* pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^2)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^2 représente la fonction $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$
* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^3)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^3 représente la fonction $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$
5 formules où Me représente un radical méthyle et Ph un radical phényle.

10) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 9) caractérisée en ce qu'elle comprend de l'ordre de

- 3 à 20% de son poids d'une base parfumante et
- 10 - 75 à 97% de son poids d'un agent solubilisant lipophile à base d'au moins un des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I').

11) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que la base parfumante présente peut être tout composé utilisé dans l'industrie de
15 la parfumerie et responsable des diverses notes parfumées.

12) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que l'agent solubilisant lipophile est constitué d'au moins un des organotrisiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I'), associé à au
20 moins un autre solvant volatil ou non volatil des bases parfumantes, selon un rapport pondéral organotrisiloxane(s) à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') / solvant(s) autre(s) de l'ordre de 5/95 à 95/5, de préférence de l'ordre de 10/90 à 90/10, tout particulièrement de l'ordre de 25/75 à 90/10.

13) Composition selon la revendication 12), caractérisée en ce que le solvant
25 autre n'est pas de l'éthanol.

14) Composition selon l'une quelconque des revendications 1, et 4) à 13), caractérisée en ce que l'agent solubilisant est constitué

- 30 . par du phényléthyl heptaméthyltrisiloxane (PEHMTS) ou
- . par un mélange (M) constitué

* pour plus de 70% massique, généralement pour au moins 75% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^1)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^1 représente la fonction $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$
35 * pour moins de 25% massique, généralement de 10 à 20 % massique, de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^2)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^2 représente la fonction $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ph}$

* et moins de 5% massique, généralement de 0 à 2% massique de trisiloxane de formule

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Z}^3)-\text{O}-\text{SiMe}_3$, où Z^3 représente la fonction $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ formules où Me représente un radical méthyl et Ph un radical phényl,

- 5 ledit phényléthyl heptaméthyltrisiloxane ou ledit mélange (M) associé à un solvant silicone volatil, hexaméthylidisiloxane notamment, et/ou de l'éthanol, selon un rapport pondéral (PEHMTS) / hexaméthylidisiloxane et/ou éthanol, ou mélange (M) / hexaméthylidisiloxane et/ou éthanol, de l'ordre de 5/95 à 95/5, de préférence de l'ordre de 10/90 à 90/10, tout particulièrement de l'ordre de 25/75 à 90/10.

10

15) Utilisation de la composition parfumante faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 14), comme parfum éventuellement sans alcool, ou comme additif pour parfumer les formulations cosmétiques.

15

16) Utilisation, dans les compositions parfumantes comprenant une base parfumante, des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') seuls ou en mélange avec des solvants autres, comme défini à l'une quelconque des revendications 1) à 9) et 12) à 14) comme agents solubilisants de ladite base parfumante.

20

17) Utilisation selon la revendication 16), caractérisée en ce que lesdits organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') sont en outre des agents émollients desdites compositions parfumantes.

25

18) Utilisation selon la revendication 16) ou 17), caractérisée en ce que lesdits organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') seuls ou en mélange avec des solvants autres sont mis en oeuvre à raison de 75 à 97% du poids desdites compositions parfumantes renfermant de 3 à 20% de leur poids de base parfumante.

30

19) Procédé de préparation d'une composition parfumante liquide contenant une base parfumante, par mise en solution de ladite base parfumante à l'aide des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') seuls ou en mélange avec des solvants autres, comme défini à l'une quelconque des revendications 1) à 9) et 12) à 14).

35

20) Procédé pour apporter des propriétés sensorielles à une composition parfumante liquide contenant une base parfumante, par mise en solution de ladite base

parfumante à l'aide des organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') seuls ou ou en mélange avec des solvants autres, comme défini à l'une quelconque des revendications 1) à 9) et 12) à 14).

- 5 21) Procédé selon la revendication 19) ou 20), caractérisé en ce que lesdits organopolysiloxanes à fonction polaire ou polarisable de formule (I) ou (I') seuls ou ou en mélange avec des solvants autres sont mis en oeuvre à raison de 75 à 97% du poids desdites compositions parfumantes renfermant de 3 à 20% de leur poids de base parfumante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 31173 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 23 November 1995 see the whole document	1-21
X	WO 94 08557 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 28 April 1994 see the whole document	1-21
X	WO 92 16179 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 1 October 1992 see the whole document	1-21
A	US 5 411 729 A (A. O'LENICK, JR) 2 May 1995	1
A	US 5 160 494 A (D. KRZYSIK) 3 November 1992	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 1998

Date of mailing of the international search report

30/10/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01699

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9531173	A	23-11-1995	NONE	
WO 9408557	A	28-04-1994	AU 5363394 A	09-05-1994
			CA 2147474 A	28-04-1994
			CN 1098901 A	22-02-1995
			EP 0665740 A	09-08-1995
			JP 8502491 T	19-03-1996
			MX 9306599 A	30-06-1994
WO 9216179	A	01-10-1992	AU 1677292 A	21-10-1992
			BR 9205788 A	07-06-1994
			CA 2104858 A	20-09-1992
			CN 1066383 A	25-11-1992
			CZ 9301945 A	16-03-1994
			EP 0576598 A	05-01-1994
			FI 934078 A	02-11-1993
			HU 66183 A	28-10-1994
			JP 6506219 T	14-07-1994
			NO 933283 A	18-11-1993
			NZ 242024 A	26-07-1995
			PT 100268 A	30-06-1993
			SK 100593 A	06-07-1994
			TR 26384 A	15-03-1995
			US 5753216 A	19-05-1998
US 5411729	A	02-05-1995	NONE	
US 5160494	A	03-11-1992	CA 2091664 A	15-10-1993
			DE 69302124 D	15-05-1996
			DE 69302124 T	24-10-1996
			EP 0566240 A	20-10-1993
			JP 6009361 A	18-01-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 98/01699

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 95 31173 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 23 novembre 1995 voir le document en entier ---	1-21
X	WO 94 08557 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 28 avril 1994 voir le document en entier ---	1-21
X	WO 92 16179 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 1 octobre 1992 voir le document en entier ---	1-21
A	US 5 411 729 A (A. O'LENICK, JR) 2 mai 1995 ---	1
A	US 5 160 494 A (D. KRZYSIK) 3 novembre 1992 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/01699

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9531173 A	23-11-1995	AUCUN	
WO 9408557 A	28-04-1994	AU 5363394 A CA 2147474 A CN 1098901 A EP 0665740 A JP 8502491 T MX 9306599 A	09-05-1994 28-04-1994 22-02-1995 09-08-1995 19-03-1996 30-06-1994
WO 9216179 A	01-10-1992	AU 1677292 A BR 9205788 A CA 2104858 A CN 1066383 A CZ 9301945 A EP 0576598 A FI 934078 A HU 66183 A JP 6506219 T NO 933283 A NZ 242024 A PT 100268 A SK 100593 A TR 26384 A US 5753216 A	21-10-1992 07-06-1994 20-09-1992 25-11-1992 16-03-1994 05-01-1994 02-11-1993 28-10-1994 14-07-1994 18-11-1993 26-07-1995 30-06-1993 06-07-1994 15-03-1995 19-05-1998
US 5411729 A	02-05-1995	AUCUN	
US 5160494 A	03-11-1992	CA 2091664 A DE 69302124 D DE 69302124 T EP 0566240 A JP 6009361 A	15-10-1993 15-05-1996 24-10-1996 20-10-1993 18-01-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)